






**ELIMINATION OF SURFACE TUCKINESS OF
RADICALLY POLYMERIZABLE RESIN CURED PRODUCT****Publication number:** JP53143669 (A)**Publication date:** 1978-12-14**Inventor(s):** TAKAHASHI MINAAKI; MIYOSHI ICHITAMI; TANAKA YONEJI**Applicant(s):** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:****- International:** C08J7/00; G03F7/20; C08J7/00; G03F7/20; (IPC1-7): C08J7/10**- European:** G03F7/20B2**Application number:** JP19770058799 19770523**Priority number(s):** JP19770058799 19770523**Also published as:** JP56016182 (B) JP1072535 (C) FR2392411 (A1) US4202696 (A) GB1582425 (A)

more >>

Abstract of JP 53143669 (A)

PURPOSE: To remove the surface tuckiness of the title cured product effectively, by impregnating the surface layer of a radically-polymerizable resin cured product with a specific hydrogen-eliminating agent followed by irradiation of an active ray.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開

昭53—143669

⑤Int. Cl.²
C 08 J 7/10

識別記号

⑥日本分類
25(5) K 122

庁内整理番号
6365—47

④公開 昭和53年(1978)12月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 17 頁)

⑭ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去
方法

⑰特 願 昭52—58799

⑱出 願 昭52(1977)5月23日

⑳発 明 者 高橋源昭

富士市鯨島2番地の1 旭化成
工業株式会社内

同 三好一民

㉑発 明 者 田中米治

富士市鯨島2番地の1 旭化成
工業株式会社内

㉒出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6
号

明 細 書

1. 発明の名称

ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去
方法

2. 特許請求の範囲

1. 活性光線を照射されることによつて化合物中
の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き
剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸
させた後、該硬化物の含浸部分に300nm以下
に相対的に強い波長分布を有する活性光線を照射
することを特徴とするラジカル重合性樹脂硬化物
の表面粘着性除去方法。

2. 活性光線が200～300nmに波長分布を
有する特許請求の範囲第1項に記載のラジカル重
合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

3. ラジカル重合性樹脂硬化物が感光性樹脂硬化
物である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載
のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去
方法。

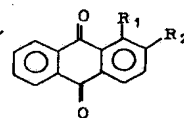
4. 感光性樹脂硬化物が硬化された感光性樹脂版

である特許請求の範囲第3項に記載のラジカル重
合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

5. 水素引き抜き剤が有機カルボニル化合物であ
る特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のラジ
カル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

6. 有機カルボニル化合物が、カルボニル炭素に
少なくとも1つの環状、あるいは無環状の芳香族
が結合したものである特許請求の範囲第5項に記
載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去
方法。

7. 有機カルボニル化合物が式Ⅰ又は式Ⅱで示さ
れる化合物から選ばれた少なくとも1つである特
許請求の範囲第5項に記載のラジカル重合性樹脂
硬化物の表面粘着性除去方法。



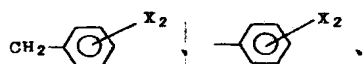
(式Ⅰ)

式Ⅰ中 R₁、R₂ は水素原子、炭素数が1～5
のアルキル基、F、Cl、Br、I のハロゲン

原子の中から選ばれた基である。



式 I 中 X_1 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1～5 のアルコキシル基、ヒドロキシル基、炭素数 1～5 のアルキル基の中から選ばれた基、 R_2 は炭素数 1～5 のアルキル基、



(但し X_2 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシル基)の中から選ばれた基である。

3 発明の詳細な説明

本発明はラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去する方法に関するものである。一般に活性光線によつて重合硬化する感光性樹脂組成物や、熱により重合硬化する熱重合性の樹脂組成物等は、

版、鉛版、手彫りゴム版、鋳造ゴム版等の代わりとして感光性樹脂版が用いられるようになり、従来より問題となつていた重金屬を用いることによる作業環境、公害等が大巾に改善されるに到つた。しかしながら、光硬化物の表面は前述のように多かれ少かれ粘着性を有し、これを感光性樹脂版として用いるときは、従来以上にその表面粘着性が問題として提起されるようになった。

感光性樹脂版を製造するための製版プロセスは一般に露光、現像、乾燥、後露光、の少なくとも 4 工程を必要としている。しかしながら前述した如く実際にはこの 4 工程だけでは得られた樹脂版の感光層表面の粘着性が大きく、印刷条件によつては実用上問題となる。すなわち、上記工程だけで製版した印刷版を印刷に供した場合、版の版面に対する後・乾燥時のハンドリング上の問題、曬版時に於ける版面志の接着やゴミ付着の問題、さらに被印刷物が紙である場合には版に対する紙粉の付着、紙ムケ等の問題が挙げられる。特に印刷中、版の粘着性が原因となり紙粉付着や紙ムケを

特開昭53-143669(2)
硬化した後にも未反応物が残っていることからその表面は多かれ少かれベトツキ、すなわち粘着性を有している。これは硬化物の貯蔵、取扱いは使用上好ましくない。

本発明の目的は新規な方法により硬化物の表面粘着性を有効に除去する方法を提供するにある。

本発明はラジカル重合性樹脂硬化物又はそれに類した硬化物に対してすべて有効な方法であるが、特に感光性樹脂組成物の光硬化物及び光硬化した後の感光性樹脂版の表面粘着性を除去するに適用した方法である。熱重合硬化する樹脂組成物に対しても本発明の技術思想は感光性樹脂組成物の光硬化物と基本的に同様に考え得るので、以下の説明は主として感光性樹脂組成物について述べる。

感光性樹脂組成物とは活性光線を照射することによつて硬化し、不溶化し得るものであり、感光性樹脂版とは、この感光性樹脂組成物から作製した印刷用版材のことである。これらの光により硬化した後のものを以下光硬化物と称する。

印刷分野、とりわけ凸版印刷分野に従来の重鉛

おこした場合、印刷の収率低下をもたらすばかりでなく、印刷を中断し版拭きを行なう必要があり、作業低下をもたらす。

この様な問題を解消する方法として、後露光時、液体中に感光性樹脂版を浸して、活性光線を照射したり、不活性ガス中で後露光して感光性樹脂版表面の重合を促進する方法、各種ゴムラテックス、サランラテックス等のコーティング材を感光性樹脂版にコーティングし表面を不粘着化したり、あるいは酸化剤、還元剤を単独又は併用し感光性樹脂版を化学処理する方法若しくはこれらを組合せた方法等が採用されている。

しかし乍ら、これらの方法は効果そのものが不十分な場合と、効果はあるが取扱う薬品の危険性が問題となる場合がある。具体的に言うと、(I)コーティング法は印刷中にコーティング層がはがれていくという欠点があり、効果の持続性が不十分である。(II)感光性樹脂組成物の種類によつては液体中、不活性ガス中のような酸素を遮断した雰囲気中に於ける後露光では多くの場合粘着性除去そ

のものが不十分である。(iii)酸化剤、還元剤を使用する処理方法については、一般に使用する薬剤に危険物、劇毒物が多く、処理液調合時あるいは処理作業時に危険が伴う点、破乳液が接触する装置、器具に停止加工が必要になる点などが問題になっている。

特に(i)は、前述した様に組成物中の重合性二重結合のラジカル重合を行なわせることによつて、三次元構造化させ、機械的強度の増加と同時に、未加硫(すなわち、架橋されていない)プレポリマーの存在を極力なくして粘着性の低減をはかろうとするものであり、プレポリマー1分子中の重合性二重結合の数が2以下の場合、機械的強度増加は認められるが、粘着性除去効果は不十分である。従つてこの様なプレポリマーを含む感光性樹脂組成物の粘着性除去をより十分に行なうためには、重合性二重結合の重合以外の方法によつてプレポリマーを加硫することが必要である。

このような問題及びそれに対する種々の対策は他のラジカル重合性樹脂組成物、例えば熱重合に

特開昭53-143669(3)より重合硬化される樹脂硬化物等についても似たようなことが言える。

本発明者等は上述したような硬化物の表面粘着性がもたらす問題を解決するため、既存の粘着性除去方法の問題点を考慮し、ラジカル重合性樹脂硬化物の粘着性除去方法を確立するため鋭意研究した結果、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層を水素引き抜き剤で処理した後、該硬化物に特定の活性光線を照射すれば、該硬化物の表面粘着性を有効に除去することができるという知見を得て本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、活性光線を照射されることによつて化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸させた後、該硬化物の含浸部分に300nm以下に相対的に強い波長分布を有する活性光線を照射することによつて、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去することを特徴としている。

ラジカル重合性樹脂組成物の多くが本発明に適

用し得るが、その中で代表的なものとしては次の1)、2)の2種類を挙げることができる。

1) 重合性二重結合を分子中少なくとも1個以上有するプレポリマーと熱もしくは光重合開始剤を必須成分とし、必要に応じて、重合性二重結合を有するエチレン性不飽和単量体、安定剤として重合禁止剤等を含むラジカル重合性樹脂組成物で、例えばプレポリマーとして、不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリレート樹脂、不飽和メタクリレート樹脂およびこれらの各種変性物等を少なくとも1種類用いたものを挙げることができる。(例えばこのうちの感光性樹脂組成物としては特願昭51-6877号、特公昭43-19125号、特開昭49-109104号、特公昭48-41708号、等、又熱重合性樹脂組成物としては特公昭39-14805号)

2) 少なくとも未加硫ゴムと重合性二重結合を有する単量体、重合開始剤からなる光重合性ゴム組成物、いわゆる感光性エラストマーといわれて

いるもの(例えば特開昭51-106501号、特開昭47-37521号等)

本発明は組成物中の重合可能なエチレン性二重結合の重合を利用した従来の硬化方法またこの重合を利用した粘着性除去方法と異なり、実質的に粘着性が問題になる硬化物の表面の粘着性を除去すべく、硬化物の表面層に前述した水素引き抜き剤を含浸させ、300nm以下に相対的に強い波長分布、好ましくは200~300nmに波長分布を有する活性光線を該硬化物に照射することにより、水素引き抜き剤を助起し、この助起状態の水素引き抜き剤が例えば、光硬化物の場合はプレポリマーあるいは未加硫ゴム中の水素原子を引き抜き、その結果プレポリマー中あるいは未加硫ゴム中に生成したラジカルを、同様にして他に発生したポリマーラジカルとカップリングさせることにより、重合可能なエチレン性二重結合の重合反応などでは加硫できなかった未加硫プレポリマーを加硫させ、その結果、光硬化物の表面粘着性を除去するものである。従つて感光性樹脂組成物中

のプレポリマー分子中に重合性二重結合を2個以下しか含まないことから、ビニル重合を促進するため触媒適断下に於ける後露光方法や熱重合開始剤を用いた化学処理でも十分に粘着性が除去されていく感光性樹脂組成物の粘着性を除去する目的に本発明は好ましく使用し得る。また本発明は前述した様に、ビニル基のラジカル重合では加硫できない、少なくとも光硬化物表面層のプレポリマー分子を、光反応による水素引き抜き反応を利用し加硫することによつて光硬化物の表面層の粘着性を除去することができるので、たとえ単に該硬化物の硬化表面をコーティングする方法と異なり印刷露光中で該コーティング層がはがれるという問題はなく、また化学処理といつても従来の粘着性除去に用いられた酸化、還元剤が反応性に富み、取扱いに注意を要したのにくらべ、本発明で用いられる水素引き抜き剤は、照射しない限り、使用される温度条件下では無反応を実質的に行なわないので、取扱いが簡単かつ安全である。

本発明で用い得る水素引き抜き剤は、光照射に

特開昭53-143669(4)

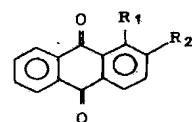
よつて励起されたカルボニル炭素が化合物中の水素原子を引き抜くことが可能な有機カルボニル化合物が好ましいが、該水素引き抜き反応が励起状態のカルボニル基の他の反応たとえば、ノリッシュ(Norrish)のI型反応、すなわちカルボニル化合物が光照射下でその α 位で開裂をする反応、又はII型反応、すなわちカルボニル基の γ 位に引き抜かれる水素をもつたケトンが光照射下でオレフィンと小さいケトンに開裂する反応等に較べ同程度かそれ以上の反応性を示す有機カルボニル化合物が適している。このような光反応性を示す有機カルボニル化合物として、カルボニル炭素に少なくとも1つの置換、あるいは無置換の芳香族(単環、あるいは縮合多環)が結合した有機カルボニル化合物を挙げることができる。

例えばベンゾフェノン、4-プロモベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンといった置換又は無置

換ベンゾフェノン類；アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3,5-ジメチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、2-あるいは4-クロロアセトフェノン、2-クロロ-5-(あるいは5-)ニトロアセトフェノン、 α -クロロ- α -フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロアセトフェノン、2,6-ジメトキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン等の置換又は無置換アセトフェノン類；ジオキシベンザイン、フェニルナフチルケトン、ベンザイン、ベンザインメチルエーテル、ベンザインエチルエーテル、ベンザイン-n-プロピルエーテル、ベンザイン-i-プロピルエーテル、ベンザイン-n-ブチルエーテル、ベンザイン-i-ブチルエーテル、ベンザイン-t-ブチルエーテル、等のベンザインアルキルエーテル化合物といった置換又は無置換芳香族ケトン類；p-ベンザキノ、2,5-ジメチル-p-ベンザキノ、2,6-ジクロロ-p-ベンザキノ、9,10-アンスラキノ、2-プロモアンスラキノ、1-ニト

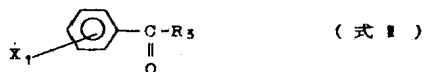
ロ-2-カルボキシ-9,10-アンスラキノ、2-エチルアンスラキノ、2-エチル-5,6,又、8-テトラヒドロアンスラキノ、1,4-ナフトキノ、2,3-ジクロロナフトキノ、2,3-ジメチル-1,4-ナフトキノ、2-エチル-1,4-ナフトキノ、フェナンスラキノ、1,2-ナフトキノといった各種O,P-キノ化合物など各種の有機カルボニル化合物が本発明の水素引き抜き剤として用いることができる。

上記の有機カルボニル化合物の中でも、次に示す式I又は式IIで表わされる構造を有する有機カルボニル化合物は、本発明の水素引き抜き剤として効果的であり、特に最低励起状態が $\pi-\pi^*$ 性に富んでいるもの程水素引き抜き活性が大なるため好ましい。

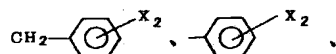


(式I)

式 I 中 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数が 1~5 のアルキル基、 F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン原子の中から選ばれた基である。



式 II 中 X_1 は F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~5 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、炭素数 1~5 のアルキル基の中から選ばれた基、 R_2 は炭素数 1~5 のアルキル基、



(但し X_2 は F 、 Cl 、 Br 、 I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 1~5 のアルコキシ基)の中から選ばれた基である。

この様な化合物として具体的には、ベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、ジオキシベンゾイン、アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、

アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等を例示することができる。

上記した各種の水素引き抜き剤は少なくとも 1 種用いればよいが、2 種以上を組合せて用いてもよい。

水素引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させるにはどのような方法でもかまわないが、例えば水素引き抜き剤を適当な溶剤に溶解させて得られた処理液をハケあるいはスプレーにより塗布したり、該処理液中に硬化物を浸漬したりする方法を挙げることができる。

水素引き抜き剤を溶液にして用いる場合、その濃度は溶剤 100 重量部に対し水素引き抜き剤を少なくとも 0.01 重量部であれば粘着性除去効果は一応良好と認められるが 1 回の短時間含浸処理を行なうためには 0.1 重量部以上用いるのが好ましい。0.01 重量部以下でも可能だが粘着性除去効果が低いので実用的でない。水素引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させる場合、表面層上の水

素引き抜き剤の厚みとしては非常にうすくても粘着性除去効果があり、1~5 μ もあれば十分である。

水素引き抜き剤を含浸させる代わりにあらかじめ例えば感光性樹脂組成物に添加しておくということも考えられるが、粘着性除去効果が認められるだけの量を添加すると、感光性樹脂組成物の感度が著しく低下し、印刷用版材用の感光性樹脂組成物として必要な感度特性をそこなうことになり、また印刷版以外の用途にこのような樹脂組成物を用いる場合も同じ理由により成型時間が長くなりすぎるので実用的でない。故に光硬化段階は従来とかわりなく露光処理でき、かつ光硬化物の表面粘着性を除去するには、成型露光後に粘着性が問題となる表面層に水素引き抜き剤を含浸させるのが都合が良い。

本発明において水素引き抜き剤を含浸処理した硬化物に照射する活性光線はおよそ 300 nm 以下の短波長領域に波長分布を有する紫外線でなければ粘着性除去効果が認められない。しかし波長

がより短くなつて、200 nm 以下の短波長では、不活性ガス雰囲気下で照射する場合は問題ないが、空気中で照射する場合はオゾンの発生、ならびに生成したオゾンの反応が無視できないので、好ましくは 200 nm 以上が良い。従つて本発明に用いることができる活性光線源としては、300 nm 以下の波長領域に相対的に強い分布を有するものが適しており、特に 200~300 nm の波長領域に分布を有する光源が好ましい。このような光源としては例えば、低圧水銀灯、殺菌灯、電水素ランプ等を挙げることができる。これらは 200~300 nm の波長域に相対的に高出力の波長分布を有しているため、短時間の照射で処理ができ効果的である。又、200 nm 以下の波長成分が相対的に多く含まれている光源であつても、適宜の波長フィルターその他の手段を用いれば好ましく使用し得ることは勿論である。

本発明に於いて水素引き抜き剤を含浸処理した例えば光硬化物に、前述の活性光源を用い照射する場合、適正照射量は光硬化物の種類によつて異

なるが、少なくとも $2.4 \times 10^2 \text{ mW} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$ (オータ製作所 UV-202 を用いた測定値) 以上の照射量が必要であるが、通常、 $4.8 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3 \text{ mW} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲の照射量を与えれば表面粘着性除去効果として十分である。従つて照射時間は、上記必要照射光量をもとに、使用する光源の強度から求めれば定まる。光源、照射位置における強度を調整することにより1分～3分の範囲の照射時間とするのが実用的である。特に印刷版を作成する場合は、他の工程とのバランスを保つため、3分～15分の照射時間で効果を得る様、光源強度、照射位置での強度を調整するのが好ましい。

本発明を感光性樹脂版の表面粘着性除去を目的として適用する場合には、製版工程上、ビニル重合反応をさらに促進し、版の機械的強度をもたせるために行なわれる後露光処理工程と同時にまたは該処理後に処理するのが好ましい。

本発明により粘着性を除去した感光性樹脂版については、印刷前後ならびに印刷中に於いて、前

述した版の粘着性に起因する問題が実用上発生しないので、たとえばフレキソ印刷に供した場合製版しおえた時点から印刷終了、廢版に至るまで、印刷途中で版拭きを行なう等の作業性は従来のゴム版を用いる場合と殆んど変わることなく取扱得る。

本発明は光硬化後の感光性樹脂組成物の表面粘着性を除去するのに適しており、特に印刷版用の感光性樹脂組成物の表面粘着性除去方法として最適である。もちろん印刷版以外の分野たとえば塗料、コーティング材、型取り成型品等にも使用される感光性樹脂組成物の粘着性除去にも十分適用できる。また、光重合以外に熱重合する組成物の表面粘着除去方法としても有効であり適用できるとは言うまでもない。

以下に参考例、実施例、比較例をもつて本発明を具体的に説明する。但し、以下に記述する部数は原則として重量部である。

参考例 1

1 分子あたり平均 1.6 個の水酸基を有する末端

水酸基親の水添化 1, 2 - ポリブタジエン (平均分子量 $\overline{M}_n = 5000$ 、水添化率 95%) 300 部とトリイジンジイソシアネート (以下 TDI と略称する、2, 4 体 / 2, 6 体 = $3/2$) 17.4 部を混合し、かきまぜながら 60℃ で 3 時間反応させたのち、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 8.6 部、ヒドロキノン 0.1 部のジブチルスズジラウレート 0.1 部の混合液を加え、80℃ で赤外チャート上 NCO の特性吸収 ($\lambda = 2260 \text{ cm}^{-1}$ 付近) が殆んど認められなくなるまで乾燥空気の雰囲気下で反応させ $\overline{M}_n = 13,000$ のプレポリマーを調製した。このプレポリマー 100 部に対し、ラウリルメタクリレート 40 部、 $\overline{M}_n = 400$ のポリプロピレングリコールのジメタクリレート 10 部、ベンザインアミルエーテル 3 部、p - メトキシフェノール 0.1 部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例 2

ポリエチレンアジペート (ジオール、 $\overline{M}_n = 2000$) 200 部に参考例と同じ TDI を 54.8

部、ジブチルスズジラウレートを 0.5 部加えて、50℃ で 4 時間反応させ、両末端にイソシアネート基を有するポリエチレンアジペートを得た。これに、ポリプロピレングリコール (ジオール、 $\overline{M}_n = 2000$) 100 部を加え、平均分子量 6500 であるポリエステル - ポリエーテルブロック体 (末端イソシアネート) を得た。該末端イソシアネートブロック体 300 部に、2.5 部の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、0.1 部のヒドロキノンを添加し、70℃ で 2 時間反応してプレポリマーを得た。このプレポリマー 100 部に対し、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 20 部、ステレン 10 部、ステアリルメタクリレート 10 部、ベンザイン 1.5 部、ヒドロキノン 0.2 部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例 3

プロピレングリコール、エチレングリコール、フマル酸、アジピン酸をモル比 0.30 / 0.20 / 0.25 / 0.25 の割合で融合させて得た不飽和ポリエステル樹脂 (酸価 2.5) 100 部に、メタク

リル酸 20 部、ジエチレングリコールジメタクリレート 20 部、ペンザインメチルエーテル 1 部、ハイドロキノン 0.1 部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例 4

シクロヘキササン 5.00 部にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体 100 部（数平均分子量 ~ 7600 ）及び p-メトキシフェノール 0.2 部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 1.5 部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 5 部、シアリルフタレート 5 部、ペンザイン 3 部を加え、リフラックスしながら攪拌溶解した。次にこの溶液をシート状に流延し、50℃の温風乾燥機で 16 時間乾燥し、さらに真空下 1 晩脱気することにより、厚さ 2 mm のフィルム状の固型感光性樹脂組成物を得た。

実施例 1

参考例 1 で得られた感光性樹脂組成物をポリエステルフィルム上に 2 mm の厚さで塗布し、その上を薄いポリエステルフィルムでカバーしたのち、

する光硬化物を得た。（このものの粘着性は参考例 1、2 の感光性樹脂組成物について同様の露光処理を行なつて得られる光硬化物にくらべ、適かながら軽微であつた。）該硬化物を 0.25 wt/wt 量のジオキシペンザインのイソプロピルアルコール溶液中に 1 分間浸漬し、風乾した後、約 1.5 cm の距離をへだてて中心波長 254 nm の低圧水銀灯（ウシオ電機製 ULO-6DQ 型）で 15 分間照射したところ、表面粘着性の殆んどない光硬化物を得られた。

実施例 4

参考例 4 で得られた感光性樹脂組成物の両面を気泡の入らない様に注意しながらポリエステルフィルムでカバーしたのち、実施例 1 と同様にして露光し、表面粘着性を有する光硬化物を得られた。次に該硬化物を 0.5 wt/wt 量のアントラキノンのエタノール溶液に 5 分間浸漬し、風乾後、実施例 1 と同様にして殺菌灯（前出）で照射したところ、表面粘着性のない光硬化物を得られた。

比較例 1

特開昭 53-143669(7)
該フィルム面から約 30 cm の距離をへだてて高圧水銀灯で約 6 分間露光し、表面粘着性を帯びた光硬化物を得た。次に、該硬化物を 0.5 wt/wt 量の 2-プロモアントラキノンのエタノール溶液に 2 分間浸漬し、次いで風乾し、約 1.5 cm の距離をへだてて、中心波長 254 nm の殺菌灯（東芝 GL-15 型）で約 10 分間照射したところ、表面粘着性のない光硬化物を得られた。

実施例 2

参考例 2 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして露光し、表面粘着性を帯びた光硬化物を得た。該硬化物を 0.5 wt/wt 量のペンザフェノンの水-エタノール溶液（水/エタノール = 1/1）に 2 分間浸漬し、次いで実施例 1 と同じ殺菌灯で約 1.5 cm の距離をへだてて約 5 分間照射したところ、表面粘着性が完全に除去された光硬化物を得られた。

実施例 3

参考例 3 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして露光したところ、表面粘着性を有

参考例 1、2 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様にして露光したのち、N₂ 雰囲気中、約 1.5 cm の距離をへだてて中心波長 370 nm のケミカルランプ（東芝 FLR-20S/M 型）で 30 分間照射したところ、実施例 1、2 で得られた光硬化物にくらべまだ表面粘着性は残っていた。

比較例 2

比較例 1 に於いて、N₂ 雰囲気中とある条件を水中という条件にかえた他は比較例 1 と全く同様にして参考例 1、2 で得られた感光性樹脂組成物から光硬化物を得たところ、比較例 1 よりも残存表面粘着性は大きかつた。

応用例 - 1

参考例 1、又は 2 で得られた感光性樹脂組成物を実施例 1 又は 2 と同様、ポリエステルフィルム上に 3 mm の厚さで塗布し、その上を薄いポリプロピレンフィルムでカバーしたのち、その上にネガフィルムをのせた。先づポリエステルフィルム側から約 5 cm の距離をへだてて比較例 1 と同じケミカルランプで約 2 分間露光し、次いでネガフィル

ム側から約20cmの距離をへだてて約6分間同上のケミカルランプで露光し、露光後感光性原版をノニオン系界面活性剤水溶液で洗浄現像し、レリーフ像(レリーフ高さ:平均1.0mm)を得、次いで水槽に入れ、約15cmの距離をへだてて比較例1と同じケミカルランプで約20分間、露光した(水中後露光)。その後、0.5 wt/wt %の2-クロロアセトフェノンのエタノール溶液中に2分間浸漬し、風乾してから殺菌灯(東芝GL-15型)でレリーフ面を10分間照射し印刷版を得た。このようにして得られた2種の印刷版を用い、参考例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷版についてはアルコール系フレキシインキ(溶剤組成:エタノール85部/イソプロピルアセテート15部)を用い、参考例2の感光性樹脂組成物から製版した印刷版については水性フレキシインキ(水~100%)を用い、未晒クラフト紙に対しそれぞれ印刷を行なったところ、印刷中に紙粉の付着、紙ムケの現象は何ら生じることなく印刷でき、50万部を印刷した段階に於いても、これらの版

面の粘着性は印刷前と変わることとはなかった。

応用例-2

参考例4で得られた固型感光性樹脂組成物の片面に気泡が入らないように注意しながらポリエステルフィルムをラミネートし、該面と反対側の面にネガフィルムを密着させ、応用例-1と同条件で露光し、次いで、クロロセン/イソプロピルアルコール(3/1)混合液で現像し、乾燥するとレリーフ像(レリーフ高さ:平均0.8mm)を得た。次いで版のレリーフ面から距離10cmへだてて比較例1と同じケミカルランプで10分間、後露光を行なったのち、0.5 wt/wt %のジオキシベンゾインのエタノール溶液中に2分間浸漬し、風乾後、応用例1と同条件で殺菌灯により版の表面を照射した。この様にして得られた版を用い、水性インキ(水/エタノール=1/1)を用いコルゲート印刷を行なったところ、50万部の印刷を完了した段階で印刷中紙粉の付着、紙ムケ等のトラブルが何ら発生することとはなかった。

比較例3

応用例1に於いて、0.5 wt/wt %の2-クロロアセトフェノンのエタノール溶液中への浸漬ならびに殺菌灯照射を除いて他は全く同様にして得られた印刷版を応用例1と同条件で印刷したところ、いずれも印刷版の表面粘着性のため、紙粉が付着したり、紙ムケが発生したりしたので印刷中、何れか印刷を中断しなければならなかった。さらに参考例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷版については、印刷するにつれ、表面粘着性が増加してきた。

比較例4

参考例1又は4で得られた感光性樹脂組成物から、応用例1又は2に於いて表面粘着性除去処理を行なわない点を除けば全く同様にして得た印刷版を0.5 wt/wt % NBRラテックス(武田薬品製クロスレンNA-13)を水で希釈し、加硫剤を添加した表面処理液(NBR固型分濃度3%、亜鉛華0.2%)に10分間浸漬し、約80℃、40分間熱処理したところ、表面粘着性の殆んどないNBRのコーティングされた印刷版が得られた。

この様にして得られた印刷版を用い、アルコール系インキ(エタノール:85部/イソプロピルアセテート:15部)を用い、上質紙に対し印刷を行なったところ、初期の頃は問題なく印刷できたが、10万部あたりから、紙粉付着がひんぱんに起こり出し、次いで紙ムケを起こし始めた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

昭和53年5月29日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許願第 58799 号

2. 発明の名称

ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住居表示実施による表示変更
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮崎 輝



4. 補正の対象

明細書「全文訂正」

5. 補正の内容

別紙の通り

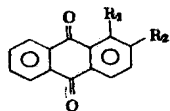


である特許請求の範囲第3項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

5. 水素引き抜き剤が有機カルボニル化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

6. 有機カルボニル化合物が、カルボニル炭素に少なくとも1つの置換、あるいは無置換の芳香族が結合したものである特許請求の範囲第5項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

7. 有機カルボニル化合物が式Ⅰ又は式Ⅱで示される化合物から選ばれた少なくとも1つである特許請求の範囲第5項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。



(式Ⅰ)

式Ⅰ中 R_1 、 R_2 は水素原子、炭素数が1～5のアルキル基、F、Cl、Br、I のハロゲン原子

1. 発明の名称

ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法

2. 特許請求の範囲

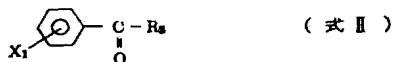
1. 活性光線を照射されることによつて化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸させた後、該硬化物の含浸部分に800nm以下の波長の活性光線を照射することを特徴とするラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

2. 活性光線が200～800nmの波長である特許請求の範囲第1項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

3. ラジカル重合性樹脂硬化物が感光性樹脂硬化物である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性除去方法。

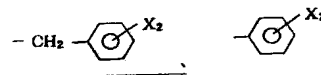
4. 感光性樹脂硬化物が硬化された感光性樹脂版

の中から選ばれた基である。



(式Ⅱ)

式Ⅱ中 X_1 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数1～5のアルコキシ基、ヒドロキシ基、炭素数1～5のアルキル基の中から選ばれた基、 R_3 は炭素数1～5のアルキル基、



(但し X_2 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基)の中から選ばれた基である。

3. 発明の詳細な説明

本発明はラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去する方法に関するものである。一般に活性光線によつて重合硬化する感光性樹脂組成物や、熱により重合硬化する熱重合性の樹脂組成物等は、

硬化した後にも未反応物が残っていることからその表面は多かれ少かれベトツキ、すなわち粘着性を有している。これは硬化物の貯蔵、取扱いは使用上好ましくない。

本発明の目的は新規な方法により硬化物の表面粘着性を有効に除去する方法を提供することにある。

本発明はラジカル重合性樹脂硬化物又はそれに類した硬化物に対してすべて有効な方法であるが、特に感光性樹脂組成物の光硬化物及び光硬化した後の感光性樹脂版の表面粘着性を除去するに適した方法である。熱重合硬化する樹脂組成物に対しても本発明の技術思想は感光性樹脂組成物の光硬化物と基本的には同様に考え得るので、以下の説明は主として感光性樹脂組成物について述べる。

感光性樹脂組成物とは活性光線を照射することによつて硬化し、不溶化し得るものであり、感光性樹脂版とは、この感光性樹脂組成物から作製した印刷用版材のことである。これらの光により硬化した後のものを以下光硬化物と称する。

印刷分野、とりわけ凸版印刷分野に従来の重鉛

版、鉛版、手彫りゴム版、鋳造ゴム版等の代わりとして感光性樹脂版が用いられるようになり、従来より問題となつていた重金属を用いることによる作業環境、公害、複雑な作業工程等が大巾に改善されるに到つた。しかしながら、光硬化物の表面は前述のように多かれ少かれ粘着性を有し、これを感光性樹脂版として用いるときは、従来以上にその表面粘着性が問題として提起されるようになった。

感光性樹脂版を製造するための製版プロセスは一般に露光、現像、乾燥、後露光、の少なくとも4工程を必要としている。しかしながら前述した如く実際にはこの4工程だけでは得られた樹脂版の感光層表面の粘着性が大きく、印刷条件によつては実用上問題となる。すなわち、上記工程だけで製版した印刷版を印刷に供した場合、版の版胴に対する装・脱着時のハンドリング上の問題、置版時に於ける版同志の接着やゴミ付着の問題、さらに被印刷物が紙である場合には版に対する紙粉の付着、紙ムケ等の問題が挙げられる。特に印刷

中、版の粘着性が原因となり紙粉付着や紙ムケをおこした場合、印刷の収率低下をもたらすばかりでなく、印刷を中断し版拭きを行なう必要があり、作業低下をもたらす。

この様な問題を解消する方法として、後露光時、液体中に感光性樹脂版を浸して、活性光線を照射したり、不活性ガス中で後露光して感光性樹脂版表面の重合を促進する方法、各種ゴムラテックス、サララテックス等のコーティング材を感光性樹脂版にコーティングし表面を下粘着化したり、あるいは酸化剤、還元剤を単独使用もしくは混合使用し感光性樹脂版を化学処理する方法若しくはこれらを組合せた方法等が採用されている。

しかし乍ら、これらの方法は効果そのものが不十分な場合と、効果はあるが取扱う薬品の危険性が問題となる場合がある。具体的に言うと、(i)コーティング法は印刷中にコーティング層がはがれていくという欠点があり、効果の持続性が不十分である。(ii)感光性樹脂組成物の種類によつては液体中、不活性ガス中のような酸素を遮断した雰囲気

中に於ける後露光では多くの場合粘着性除去そのものが不十分である。(iii)酸化剤、還元剤を使用する処理方法については、一般に使用する薬剤に危険物、劇毒物が多く、処理液調合時あるいは処理作業時に危険が伴う点、該処理液が接触する装置、に錆止加工が必要になる点などが問題になっている。

特に(ii)は、前述した様に組成物中の重合性二重結合のラジカル重合を行なわせることによつて、三次元網造化させ、機械的強度の増加と同時に、未加硫(すなわち、架橋されていない)プレポリマーの存在を極力なくして粘着性の低減をはかろうとするものであり、プレポリマー1分子中の重合性2重結合の数が2以下の場合、機械的強度増加は認められるが、粘着性除去効果は不十分である。また重合性2重結合の数が2を超えるものについての場合でも、十分な粘着性除去効果を達成するためには活性光線の照射時間を非常に長く必要とする。従つてこの様なプレポリマーを含む感光性樹脂組成物の粘着性除去をより十分に行なう

ためには、重合性2重結合の重合以外の方法によつてプレポリマーを加硫することが必要である。

このような問題及びそれに対する種々の対策は他のラジカル重合性樹脂組成物、例えば熱重合により重合硬化される樹脂硬化物等についても似たようなことが言える。

本発明者等は上述したような硬化物の表面粘着性がもたらす問題を解決するため、既存の粘着性除去方法の問題点を考慮し、ラジカル重合性樹脂硬化物の粘着性除去方法を確認するため鋭意研究した結果、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層を水素引き抜き剤で処理した後、該硬化物に特定の活性光線を照射すれば、該硬化物の表面粘着性を有効に除去することができるという知見を得て本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は、活性光線を照射されることによつて化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸させた後、該硬化物の含浸部分に800nm以下、好ましくは200～800nm

ii) 少なくとも未加硫ゴムと重合性2重結合を有する単量体、重合開始剤からなる光重合性ゴム組成物、いわゆる感光性エラストマーといわれているもの（例えば特開昭51-106501号、特開昭47-87521号等）

本発明は組成物中の重合可能なエチレン性2重結合の重合を利用した従来の硬化方法またこの重合を利用した粘着性除去方法と異なり、実質的に粘着性が問題になる硬化物の表面の粘着性を除去すべく、硬化物の表面層に前述した水素引き抜き剤を含浸させ、800nm以下、好ましくは200～800nmの波長を有する活性光線を該硬化物に照射することにより、水素引き抜き剤を励起し、この励起状態の水素引き抜き剤が例えば、光硬化物の場合はプレポリマーあるいは未加硫ゴム中の水素原子を引き抜き、その結果プレポリマー中あるいは未加硫ゴム中に生成したラジカルを、同様にして他に発生したポリマーラジカルとカップリングさせることにより、重合可能なエチレン性2重結合の重合反応などでは加硫できなかつた未加

特開昭53-143669(11)
の波長を有する活性光線を照射することによつて、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去することを特徴としている。

ラジカル重合性樹脂組成物の多くが本発明に適用し得るが、その中で代表的なものとしては次のi)、ii)の2種類を挙げることができる。

i) 重合性2重結合を分子中少なくとも1個以上有するプレポリマーと、必要に応じ熱もしくは光重合開始剤、重合性2重結合を有するエチレン性不飽和単量体を含むラジカル重合性樹脂組成物で、例えばプレポリマーとして、不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリレート樹脂、不飽和メタクリレート樹脂およびこれらの各種変性物等を少なくとも1種類用いたものを挙げることができる。（例えばこのうちの感光性樹脂組成物としては特開昭52-90804号、特公昭43-19125号、特開昭49-109104号、特公昭48-41708号、等、又熱重合性樹脂組成物としては特公昭89-14805号）

硫プレポリマーを加硫させ、その結果、光硬化物の表面粘着性を除去するものである。従つて感光性樹脂組成物中のプレポリマー分子中に重合性二重結合を2個以下しか含まないことから、ビニル重合を促進するため酸素遮断下に於ける後露光方法や熱重合開始剤を用いた化学処理でも十分に粘着性が除去されにくい感光性樹脂組成物の粘着性を除去する目的に本発明は好ましく使用し得る。また本発明は前述した様に、ビニル基のラジカル重合では加硫できない、少なくとも光硬化物表面層のプレポリマー分子を、光反応による水素引き抜き反応を利用し加硫することによつて光硬化物の表面層の粘着性を除去することができるので、たゞ単に該硬化物の硬化表面をコーティングする方法と異なり印刷途中で該コーティング層がはがれるという問題はなく、また化学処理といつても従来の粘着性除去に用いられた酸化、還元剤が反応性に富み、取扱いに注意を要したのにくらべ、本発明で使用される水素引き抜き剤は、光照射しない限り、使用される温度条件下では熱反応を興

質的に行なわないので、取扱いが簡単かつ安全である。

本発明で用い得る水素引き抜き剤は、光照射によつて励起されたカルボニル炭素が化合物中の水素原子を引き抜くことが可能な有機カルボニル化合物が好ましいが、該水素引き抜き反応が励起状態のカルボニル基の他の反応たとえば、ノリツシユ (Norris) の I 型反応、すなわちカルボニル化合物が光照射下でその α 位で開裂をする反応、又は II 型反応、すなわちカルボニル基の γ 位に引き抜かれる水素をもつたケトンが光照射下でオレフィンと小さいケトンに開裂する反応等と較べ同程度かそれ以上の反応性を示す有機カルボニル化合物が適している。このような光反応性を示す有機カルボニル化合物として、カルボニル炭素に少なくとも 1 つの置換、あるいは無置換のアリール基が結合した有機カルボニル化合物を挙げることができる。

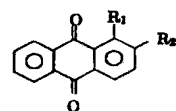
本発明に使用し得る代表的な有機カルボニル化合物としては、例えばベンゾフェノン、4-プロ

特開昭53-143669(12)

モベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノンといった置換又は無置換ベンゾフェノン類；アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3,5-ジメチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェノン、2-あるいは4-クロロアセトフェノン、2-クロロ-3-(あるいは5-)ニトロアセトフェノン、 α -クロロ- α -フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロアセトフェノン、2,6-ジメトキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン等の置換又は無置換アセトフェノン類；デオキシベンゾイン、フェニルナフチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾイン-i-プロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾイン-i-ブチルエーテル、等のベンゾインアルキルエーテル化合物といった置換

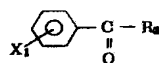
又は無置換芳香族ケトン類；p-ベンゾキノ、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ、2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノ、9,10-アンスラキノ、2-プロモアンスラキノ、1-ニトロ-2-カルボキシ-9,10-アンスラキノ、2-エチルアンスラキノ、2-エチル-5,6,7,8-テトラヒドロアンスラキノ、1,4-ナフトキノ、2,8-ジクロロナフトキノ、2,3-ジメチル-1,4-ナフトキノ、2-エチル-1,4-ナフトキノ、フェナンスラキノ、1,2-ナフトキノといった各種 O、P-キノ化合物など各種の有機カルボニル化合物が本発明の水素引き抜き剤として用いることができる。

上記の有機カルボニル化合物の中でも、次に示す式 I 又は式 II で表わされる構造を有する有機カルボニル化合物は、本発明の水素引き抜き剤として効果的であり、特に最低励起状態が $n \rightarrow \pi^*$ 性に富んでいるもの程水素引き抜き活性が大なるため好ましい。



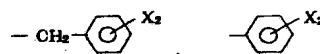
(式 I)

式 I 中 R_1, R_2 は水素原子、炭素数が 1~5 のアルキル基、F、Cl、Br、I のハロゲン原子の中から選ばれた基である。



(式 II)

式 II 中 X_1 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~5 のアルコキシル基、ヒドロキシル基、炭素数 1~5 のアルキル基の中から選ばれた基、 R_2 は炭素数 1~5 のアルキル基、



(但し X_2 は F、Cl、Br、I のハロゲン原子、水素原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 1~5 のアルコキシル基) の中から選ばれた基である。

この様な化合物として具体的には、ベンゾフェ

ノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、アントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等を例示することができる。

上記した各種の水素引き抜き剤は少なくとも1種用いればよいが、2種以上を組合せて用いてもよい。

水素引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させるにはどのような方法でもかまわないが、例えば水素引き抜き剤を適当な溶剤に溶解させて得られた処理液をハケあるいはスプレーにより塗布したり、該処理液中に硬化物を浸漬したりする方法を挙げることができる。上記溶剤は水素引き抜き剤を溶解し得るものならいずれも使用できる。

水素引き抜き剤を溶液にして用いる場合、その濃度は溶剤100重量部に対し水素引き抜き剤を少なくとも0.01重量部であれば粘着性除去効果は一応良好と認められるが数秒ないし十分程度の短時間含浸処理を行なうためには0.1重量部以上

特開昭53-143669(13)

用いるのが好ましい。0.01重量部以下でも可能だが粘着性除去効果が低いので実用的でない。水素引き抜き剤を硬化物の表面層に含浸させる場合、表面層上の水素引き抜き剤の含浸厚みとしては非常にうすくても粘着性除去効果があり、1~5 μ もあれば十分である。含浸厚みはあまり増大させても意味はなく、むしろ硬化物の膨潤の程度が大となるので、その後の乾燥など追加工程が必要になる場合がある。従つて経済的観点からいつても含浸厚さの上限は硬化物層厚の3倍とするのが好ましい。

水素引き抜き剤を含浸させる代わりにあらかじめ例えば感光性樹脂組成物に添加しておくということも考えられるが、粘着性除去効果が認められるだけの量を添加すると、感光性樹脂組成物の感度が著しく低下し、印刷用版材用の感光性樹脂組成物として必要な感度特性をそこなうことになり、また印刷版以外の用途にこのような樹脂組成物を用いる場合も同じ理由により成型時間が長くなりすぎるので実用的でない。故に光硬化段階は従来

とかわりなく露光処理でき、かつ光硬化物の表面粘着性を除去するには、成型露光後に粘着性が問題となる表面層に水素引き抜き剤を含浸させる必要がある。

本発明において水素引き抜き剤を含浸処理した硬化物に照射する活性光線はおよそ300nm以下の短波長領域に波長分布を有する紫外線でなければ粘着性除去効果が認められない。しかし波長がより短くなつて、200nm以下の短波長では、酸素しや断雰囲気下で照射する場合は問題ないが、空气中で照射する場合はオゾンの発生、ならびに生成したオゾンの人体に対する有害性及び硬化物に対する酸化反応が無視できない。それ故好ましくは200nm以上がよい。従つて本発明に用いることができる活性光線源としては、300nm以下の波長領域に相対的に強い分布を有するものが適しており、特に200~300nmの波長領域に分布を有する光源が好ましい。このような光源としては例えば、低圧水銀灯、殺菌灯、重水素ランプ等を挙げることができる。これらは

200~300nmの波長域に相対的に高出力の波長分布を有しているため、短時間の照射で処理ができ効果的である。又、200nm以下の波長成分が相対的に多く含まれている光源であつても、適宜の波長フィルターその他の手段を用いて波長をカットすれば好ましく使用し得ることは勿論である。しかし照射する活性光線の中に200nm以下の短波長がわずかに含まれていても、上記オゾンの発生、あるいは硬化物の光崩壊の程度が実用上無視できる程度ならば差支えない。

本発明に於いて水素引き抜き剤を含浸処理した例えば光硬化物に、前述の活性光源を用い照射する場合、適正照射量は光硬化物の種類によつて異なるが、少なくとも $2.4 \times 10^2 \text{ mW} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$ （オーク製作所UV-202を用いた測定値）以上の照射量が必要であるが、通常、 $4.8 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3 \text{ mW} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲の照射量を与えれば表面粘着性除去効果として十分である。従つて、照射時間は、上記必要照射光量をもとに、使用する光源の強度から求めれば定まる。光源、照射位置にお

ける強度を調整することにより1分～80分の範囲の照射時間とするのが実用的である。特に印刷版を作成する場合は、露光、現像などの他の工程との時間的バランスを促すため、3分～15分の照射時間で効果を得る様、光源強度、照射位置での強度を調整するのが好ましい。本発明の方法を実施する場合、一般的には活性光の照射は大気中で行なわれるが、所望ならば不活性ガス中でも行なうことができる。また硬化物の表面に水素引き抜き剤を含浸させたのち、これを乾燥すれば水中で照射することもできる。

本発明を感光性樹脂版の表面粘着性除去を目的として適用する場合には、製版工程上、ビニル重合反応をさらに促進し、版の機械的強度をもたせるために行なわれる後露光処理工程と同時または該処理後に処理するのが好ましい。

本発明により粘着性を除去した感光性樹脂版については、印刷前後ならびに印刷中に於いて、前述した版の粘着性に起因する問題が実用上発生しないので、たとえばフレキソ印刷に供した場合製

版しおえた時点から印刷終了、置版に至るまで、印刷途中で版拭きを行なう等の作業性は従来のゴム版を用いる場合と殆んど変わることなく取扱い得る。

本発明は光硬化後の感光性樹脂組成物の表面粘着性を除去するのに適しており、特に印刷版用の感光性樹脂組成物の表面粘着性除去方法として最適である。もちろん印刷版以外の分野たとえば塗料、コーティング材、型取り成型品等に使用される感光性樹脂組成物の粘着性除去にも十分適用できる。また、光重合以外に熱重合する組成物の表面粘着除去方法としても有効であり適用できることは言うまでもない。

以下に参考例、実施例、比較例をもつて本発明を具体的に説明する。但し、以下に記述する部数は原則として重量部である。

参考例1

1分子あたり平均1.6個の水酸基を有する末端水酸基型の水添化1,2-ポリブタジエン(平均分子量 $\overline{M}_n = 8000$ 、水添化率95%)800部

とトリレンジイソシアネート(以下TDIと略称する、2,4体/2,6体=3/2)17.4部を混合し、かきませながら60℃で8時間反応させたのち、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート8.6部、ヒドロキノン0.1部及びジブチルスズジラウレート0.1部の混合液を加え、80℃で赤外チャート上NCOの特性吸収($\lambda = 2260\text{cm}^{-1}$ 付近)が殆んど認められなくなるまで乾燥空気の雰囲気下で反応させ $\overline{M}_n = 18,000$ のプレポリマーを調製した。このプレポリマー100部に対し、ラウリルメタクリレート40部、 $\overline{M}_n = 400$ のポリプロピレングリコールのジメタクリレート10部、ベンゾインアミルエーテル3部、p-メトキシフェノール0.1部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例2

ポリエチレンアジベート(ジオール、 $\overline{M}_n = 2000$)200部に参考例1と同じTDIを87.8部、ジブチルスズジラウレートを0.5部加えて、50℃で4時間反応させ、両末端にイソシ

アネート基を有するポリエチレンアジベートを得た。これに、ポリプロピレングリコール(ジオール、 $\overline{M}_n = 2000$)100部を加え、平均分子量6500であるポリエステル-ポリエーテルブロック体(末端イソシアネート)を得た。該末端イソシアネートブロック体800部に、25部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート、0.1部のヒドロキノンを添加し、70℃で2時間反応してプレポリマーを得た。このプレポリマー100部に対し、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート20部、スチレン10部、ステアリルメタクリレート10部、ベンゾイン1.5部、ヒドロキノン0.2部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例3

プロピレングリコール、エチレングリコール、フマル酸、アジピン酸をモル比0.80/0.20/0.25/0.25の割合で縮合させて得た不飽和ポリエステル樹脂(酸価25)100部に、メタクリル酸20部、ジエチレングリコールジメタクリレート20部、ベンゾインメチルエーテル1部、

ハイドロキノン0.1部を加え、感光性樹脂組成物を得た。

参考例4

シクロヘキサン500部にポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体100部(数平均分子量 ~ 76000 、スチレン含量およそ20重量%)及びp-メトキシフェノール0.2部、テトラエチレングリコールジメタクリレート15部、トリメチロールプロパントリメタクリレート5部、シアリルフタレート5部、ベンゾイン8部を加え、リフラックスしながら攪拌溶解した。次にこの溶液をシート状に流延し、50℃の温風乾燥機で16時間乾燥し、さらに真空下1晩脱気することにより、厚さ2%のフィルム状の固型感光性樹脂組成物を得た。

実施例1

参考例1で得られた感光性樹脂組成物をポリエステルフィルム上に2mmの厚さで塗布し、その上を薄いポリエステルフィルムでカバーしたのち、該フィルム面から約30cmの距離をへだてて高圧

例1、2の感光性樹脂組成物について同様の露光処理を行なつて得られる光硬化物にくらべ、僅かながら軽微であつた。)該硬化物を0.25wt/wt%のデオキシベンゾインのイソプロピルアルコール溶液中に1分間浸漬し、風乾した後、約15cmの距離をへだてて中心波長254nmの低圧水銀灯(ウシオ電機製ULO-6DQ型)で15分間照射したところ、表面粘着性の殆んどない光硬化物を得られた。

実施例4

参考例4で得られた感光性樹脂組成物の両面を気泡の入らない様に注意しながらポリエステルフィルムでカバーしたのち、実施例1と同様にして露光し、表面粘着性を有する光硬化物を得られた。次に該硬化物を0.5wt/wt%アントラキノンのエタノール溶液に5分間浸漬し、風乾後、実施例1と同様に殺菌灯(前出)で照射したところ、表面粘着性のない光硬化物を得られた。

比較例1

参考例1、2で得られた感光性樹脂組成物を実

特開昭53-143669(15)
水銀灯で約6分間露光し、表面粘着性を帯びた光硬化物を得た。次に、該硬化物を0.5wt/wt%の2-ブロモアントラキノンのエタノール溶液に2分間浸漬し、次いで風乾し、約15cmの距離をへだてて、中心波長254nmの殺菌灯(東芝GL-15型)で約10分間照射したところ、表面粘着性のない光硬化物を得られた。

実施例2

参考例2で得られた感光性樹脂組成物を実施例1と同様にして露光し、表面粘着性を帯びた光硬化物を得た。該硬化物を0.5wt/wt%のベンゾフェノンの水-エタノール溶液(水/エタノール=1/4)に2分間浸漬し、次いで実施例1と同じ殺菌灯で約15cmの距離をへだてて約5分間照射したところ、表面粘着性が完全に除去された光硬化物を得られた。

実施例3

参考例3で得られた感光性樹脂組成物を実施例1と同様にして露光したところ、表面粘着性を有する光硬化物を得た。(このものの粘着性は参考

実施例1と同様にして露光したのち、N₂雰囲気中、約15cmの距離をへだてて中心波長870nmのケミカルランプ(東芝FLR-20S/M型)で30分間照射したところ、実施例1、2で得られた光硬化物にくらべまだ表面粘着性は残っていた。

比較例2

比較例1に於いて、N₂雰囲気中とある条件を水中という条件にかえた他は比較例1と全く同様にして参考例1、2で得られた感光性樹脂組成物から光硬化物を得たところ、比較例1よりも残存表面粘着性は大きかつた。

応用例-1

参考例1、又は2で得られた感光性樹脂組成物を実施例1又は2と同様、ポリエステルフィルム上に8mmの厚さで塗布し、その上を薄いポリプロピレンフィルムでカバーしたのち、その上にネガフィルムをのせた。先づポリエステルフィルム側から約5cmの距離をへだてて比較例1と同じケミカルランプで約2分間露光し、次いでネガフィルム側から約20cmの距離をへだてて約6分間同上

応用例-2

のケミカルランプで露光し、露光后感光性原版を
ノニオン系界面活性剤水溶液で洗浄現像し、レリ
ーフ像（レリーフ高さ：平均1.0mm）を得、次い
で水槽に入れ、約15cmの距離をへだてて比較例
1と同じケミカルランプで約20分間、露光した
（水中後露光）。その後、0.5 wt/wt % 2-クロ
ロアセトフェノンのエタノール溶液中に2分間
浸漬し、風乾してから殺菌灯（東芝GL-15型）
でレリーフ面を10分間照射し印刷版を得た。こ
のようにして得られた2種の印刷版を用い、参考
例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷版につ
いてはアルコール系フレキシインキ（溶剤組成：
エタノール85部/イソプロピルアセテート15
部）を用い、参考例2の感光性樹脂組成物から製
版した印刷版については水性フレキシインキ（水
～100%）を用い、未晒クラフト紙に対しそれ
ぞれ印刷を行なったところ、印刷中に紙粉の付着、
紙ムケの現像は何ら生じることなく印刷でき、
50万部を印刷した段階に於いても、これらの版
面の粘着性は印刷前と変わることはなかった。

参考例4で得られた固型感光性樹脂組成物の片
面に気泡が入ないように注意しながらポリエス
テルフィルムをラミネートし、該面と反対側の面
にネガフィルムを密着させ、応用例-1と同条件で
露光し、次いで、クロロセン/イソプロピルアル
コール（8/1）混合液で現像し、乾燥すると、
レリーフ像（レリーフ高さ：平均0.8mm）を得た。
次いで版のレリーフ面から距離10cmへだてて比
較例1と同じケミカルランプで10分間、後露光
を行なったのち、0.5 wt/wt % デオキシベンゾ
インのエタノール溶液に2分間浸漬し、風乾後、
応用例1と同条件で殺菌灯により版の表面を照射
した。この様にして得られた版を用い、水性イン
キ（水/エタノール=1/1）を用いコルゲート
印刷を行なったところ、50万部の印刷を完了し
た段階で印刷中紙粉の付着、紙ムケ等のトラブル
が何ら発生することはなかった。

比較例8

応用例1に於いて、0.5 wt/wt % の2-クロロ

アセトフェノンのエタノール溶液中への浸漬なら
びに殺菌灯照射を除いて他は全く同様にして得ら
れた印刷版を応用例1と同条件で印刷したところ、
いずれも印刷版の表面粘着性のため、紙粉が付着
したり、紙ムケが発生したりしたので、印刷中、
何度か印刷を中断しなければならなかった。さら
に参考例1の感光性樹脂組成物から得られた印刷
版については、印刷するにつれ、表面粘着性が増
加してきた。

比較例4

参考例1又は4で得られた感光性樹脂組成物か
ら、応用例1又は2に於いて表面粘着性除去処理
を行なわない点を除けば全く同様にして得た印刷
版をNBRラテックス（武田薬品工業製クロスレ
ンNA-18、固形分47%）を水で稀釈し、加
硫剤を添加した表面処理液（NBR固型分濃度3
%、亜鉛華0.2%）に10分間浸漬し、約80℃、
40分間熱処理したところ、表面粘着性の殆んど
ないNBRのコーティングされた印刷版が得られ
た。このようにして得られた印刷版を用い、アル

コール系インキ（エタノール：85部/イソプロ
ピルアセテート：15部）を用い、上質紙に対し
印刷を行なったところ、初期の頃は問題なく印刷
できたが、10万部あたりから、紙粉付着がひん
ぱんに起こり出し、次いで紙ムケを起こし始めた。

参考例5

参考例2で得られた感光性組成物中、ベンゾイ
ンの代わりにベンゾイルベルオキルド2部用いた
他は該組成物と同じ組成の熱重合性組成物を調合
した。

参考例6

参考例1で得られた感光性組成物中、ベンゾイ
ンアミルエーテルの代わりにアゾビスイソブチロ
ニトリル2部用いた他は該組成物と同じ組成の熱
重合性組成物を調合した。

実施例5

参考例5、6で得られた熱重合性組成物を夫々
厚さ3mmのスペーサーでまわりをかこんだガラス
上に2mmの厚さに塗布し80℃で1時間加熱し硬
化させた。次に該硬化物を1 wt/wt % の2-エチ

ルアントラキノンのエタノール溶液に参考例5から得た硬化物については1分間、参考例6から得た硬化物については5分間浸漬し、次いで風乾し、参考例1と同様にして殺菌灯(前出)で参考例5から得た硬化物については10分間、参考例6から得た硬化物については20分間照射したところ、表面粘着性のない硬化物が得られた。

応用例-3

参考例6で得られた熱重合性組成物を厚さ1mmの上に約10μの厚みで塗布し、60℃で1hr加熱し硬化フィルムを成型した。次いで該フィルム上に0.5wt/wt%のデオキルベンゾインのエタノール溶液をスプレーし、風乾させたのち、実施例1と同様に10分間殺菌灯を照射したところ、表面粘着性のないフィルム面が得られた。

特許出願人 旭化成工業株式会社